

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 249 891
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87108446.3

51 Int. Cl. 4: **D21H 3/38**, **D21D 3/00**

22 Anmeldetag: 11.06.87

30 Priorität: 14.06.86 DE 3620065

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.87 Patentblatt 87/52

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Linhart, Friedrich, Dr.**
Richard-Kuhn-Strasse 37
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Degen, Hans-Juergen, Dr.**
Schillerstrasse 6
D-6143 Lorsch(DE)
Erfinder: **Auhorn, Werner**
Albrecht-Duerer-Ring 34 e
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Kroener, Michael, Dr.**
Eislebener Weg 8
D-6800 Mannheim 31(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Heide, Wilfried, Dr.**
Am Wurmberg 16
D-6701 Freinsheim(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

57 Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart von hochmolekularen, wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylamiden als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel. Diese Polymerisate sind insbesondere in einem Papierstoff wirksam, der einen hohen Gehalt an Störstoffen oder anderen phenolischen Verbindungen aufweist.

EP 0 249 891 A1

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

Aus der US-PS 4 144 123 ist bekannt, bei der Herstellung von Papier als Entwässerungs- und Retentionsmittel vernetzte, mit Ethylenimin gepropfte Polyamidoamine einzusetzen. Als Vernetzungsmittel kommen α , ω -Dichlorhydrinether von Polyalkylenoxiden mit 8 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten in Betracht. Die Vernetzung wird soweit geführt, daß die dabei entstehenden Produkte noch wasserlöslich sind.

5 Aus der US-PS 4 421 602 ist die Verwendung einer anderen Klasse von kationische Gruppen aufweisenden Polymeren als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmitteln bei der Herstellung von Papier bekannt. Diese Polymerisate werden dadurch erhalten, daß man zunächst N-Vinylformamid polymerisiert und das dabei anfallende Poly-N-Vinylformamid partiell hydrolysiert, so daß es außer N-Formylamino-Gruppen noch freie Amino-Gruppen enthält. Verwendet man die oben beschriebenen Aminoethylgruppen
10 aufweisenden Kondensationsprodukte bzw. die hydrolysierten Poly-N-Vinylformamide als Entwässerungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier, so werden diese Produkte aufgrund ihrer positiven Ladung von den negativ geladenen Oberflächen der festen Partikeln im Papierstoff adsorbiert und erleichtern dadurch die Bindung der ursprünglich negativ geladenen Teilchen aneinander. Als Folge davon beobachtet man eine erhöhte Entwässerungsgeschwindigkeit und Retention.

15 Anionische Polyacrylamide werden in der Praxis in gewissem Umfang als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papier eingesetzt. Es ist jedoch erforderlich, einen kationischen Zusatzstoff mitzuverwenden, der eine Fixierung des nichtionischen Polymerisats auf den negativ geladenen Oberflächen der Teilchen bewirkt. Geeignete kationische Zusatzstoffe, die in der Praxis für diesen Zweck eingesetzt werden, sind beispielsweise Aluminiumsalze oder kationische Stärken.

20 Nichtionische wasserlösliche Polymerisate, wie hochmolekulare Polyacrylamide, werden in der Praxis nicht allein, sondern nur in Kombination mit anderen Zusätzen bei der Herstellung von Papier verwendet (vgl. EP-PS 17 353). Solche nichtionischen Produkte können nur über vergleichsweise schwache Wasserstoffbrückenbindungen an die negativ geladenen Teilchen des Papierstoffs adsorbiert werden. Die Wirksamkeit der nichtionischen Produkte ist deshalb gering, wird jedoch lange nicht in dem Maße von gelösten oder
25 kolloidal im Papierstoff verteilten anionischen Verbindungen vermindert, wie dies beim Einsatz kationischer Polymerisate der Fall ist. Die im Papierstoff anwesenden anionischen Verbindungen reichern sich aufgrund der in den letzten Jahren immer stärker eingeengten Wasserkreisläufe der Papierfabriken im zurückgeführten Wasser an und stören die Wirksamkeit kationischer polymerer Hilfsmittel bei der Entwässerung des Papierstoffs und die Retention.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Entwässerungs-, Retentionsmittel- und Flockungsmittel für den Papierherstellungsprozeß zur Verfügung zu stellen, das wirksamer ist als bekannte nichtionische Hilfsmittel und dessen Wirksamkeit von anionischen Störstoffen nicht nachteilig beeinflusst wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart von Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmitteln unter Blattbildung, wenn man als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel hochmolekulare,
35 wasserlösliche Polymerisate von N-Vinylamiden einsetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Papierstoff entwässert, für dessen Herstellung sämtliche Faserqualitäten, entweder allein oder in Mischung untereinander in Betracht kommen. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis Wasser verwendet, das zumindest teilweise oder vollständig
40 von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei entweder um geklärtes oder ungeklärtes Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält mehr oder weniger größere Mengen an sog. Störstoffen, die bekanntlich die Wirksamkeit von kationischen Entwässerungs- und Retentionsmitteln stark beeinträchtigen. Der Gehalt des Papierstoffs an solchen Störstoffen wird üblicherweise mit dem Summenparameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) charakterisiert. Mit diesem Summenparameter werden auch phenolische Verbindungen erfaßt, die per se nicht
45 unbedingt stören, aber als Abbauprodukte von Lignin immer als Begleitsubstanzen von Störstoffen auftreten. Die CSB-Werte betragen 300 bis 30 000, vorzugsweise 1 000 bis 20 000 mg Sauerstoff/kg der wäßrigen Phase des Papierstoffs.

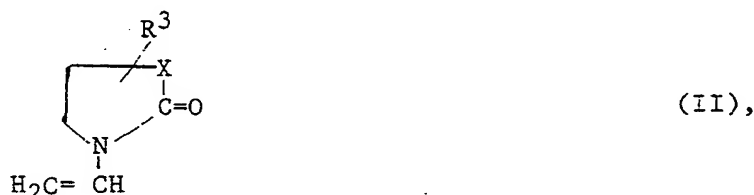
Als Faserstoffe kommen sämtliche Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter
50 Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfite- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete 1-Jahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß man einen Störstoffe enthaltenden Papierstoff mit hochmolekularen, wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylamiden vorteilhaft entwässern und eine erhöhte Retention und Flockung von Faser- und Füllstoffen erzielen kann. Geeignete Polymerisate von offenkettigen Amiden werden durch Homo- oder Copolymerisation von Verbindungen der Formel



in der $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ bedeuten, erhalten. Geeignet sind beispielsweise die Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-Vinylformamid, N-Methyl-N-Vinylacetamid, N-Ethyl-N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-Vinylacetamid und N-Vinylpropionamid. Als Comonomere eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester von 1-wertigen C_1 -bis C_{18} -Alkoholen, Methacrylsäureester von einwertigen C_1 -bis C_{18} -Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-n-butylether und Vinylisobutylether. Die Copolymerisate von Verbindungen der Formel I enthalten mindestens 50, vorzugsweise 80 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel I einpolymerisiert. Die Homo- und Copolymerisate liegen in nicht hydrolysierte Form vor und enthalten daher keine Aminogruppen. Sie haben einen K-Wert von mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%). Vorzugsweise liegt der K-Wert der Homo- und Copolymerisate in dem Bereich von 160 bis 250.

Als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel können auch Polymerisate von cyclischen N-Vinylamiden der Formel



in der $\text{X} = -\text{CH}_2-, -\text{CH}_2\text{CH}_2-, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-, -\text{O}-$ und $-\text{O}-\text{CH}_2-$ sowie $\text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1$ -bis C_3 -Alkyl und Phenyl bedeuten, eingesetzt werden. Bei den Verbindungen der Formel II handelt es sich um Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-3-Methylpyrrolidon, N-Vinyl-5-Methylpyrrolidon, N-Vinyl-5-Phenylpyrrolidon, N-Vinyl-3-Benzylpyrrolidon, N-Vinyl-4-Methylpiperidon, N-Vinyl-2-Oxazolidon, N-Vinyl-5-Methyl-2-Oxazolidon, N-Vinyl-5-Ethyl-2-Oxazolidon, N-Vinyl-5-Phenyl-2-Oxazolidon, N-Vinyl-4-Methyl-2-Oxazolidon, N-Vinyl-3-Oxazolidon und N-Vinylmorpholinon. Die Polymerisate haben einen K-Wert von mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%). Vorzugsweise liegt der K-Wert dieser Polymerisate in dem Bereich von 160 bis 250. Als Comonomere zur Herstellung der Copolymerisate kommen beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester von 1-wertigen C_1 -bis C_{18} -Alkoholen sowie die entsprechenden Methacrylsäureester in Betracht.

Man kann auch Copolymerisate herstellen, die zwei oder mehrere Comonomere einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate enthalten mindestens 50 Gew.-% an Verbindungen der Formel II einpolymerisiert, vorzugsweise 80 bis 99 Gew.-%. Besondere Bedeutung haben Copolymerisate aus Verbindungen der Formel I und der Formel II. Diese Comonomeren können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander copolymerisiert und bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Besonders hervorzuheben sind die Copolymerisate aus N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon und Copolymerisate aus N-Vinylformamid und N-Vinylcaprolactam.

Bezogen auf trockenen Papierstoff werden die als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel wirksamen Homo- und Copolymerisate in einer Menge von 0,002 bis 0,1, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-% verwendet. Die Polymerisate werden - ebenso wie bei der Anwendung anderer hochmolekularer wasserlöslicher Polymerisate üblich - in sehr verdünnter Lösung zum Papierstoff gegeben. Die Konzentration in der wäßrigen Lösung liegt im allgemeinen zwischen 0,001 bis 0,1 Gew.-%.

Die N-Vinylamide einpolymerisiert enthaltenden hochmolekularen Verbindungen entfalten ihre Wirksamkeit als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel in Gegenwart von Störstoffen, die als Begleitsubstanzen phenolische Gruppen enthaltende Oligomere und/oder Polymere aus den Inhaltsstoffen des Holzes enthalten, die bei der Papierherstellung in eingegengten oder geschlossenen Wasserkreisläufen immer vorhanden sind. Sofern der zu entwässernde Papierstoff keine phenolische Gruppierungen aufweisende Oligomere oder Polymere enthält, kann man dem Papierstoff vor der Entwässerung solche Verbindungen zusetzen, ohne daß es dadurch zu einer Beeinträchtigung der Wirksamkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren kommt. Im Gegenteil, Polymerisate von N-Vinylamiden und phenolische Gruppen aufweisende Oligomere oder Polymere ergeben eine synergistische Wirkung bei der Entwässerung, Retention und Flockung. Bei den phenolischen Gruppen enthaltenden Verbindungen handelt es sich entweder um synthetische Phenolharze oder um Phenolgruppen enthaltende natürliche Oligomere und/oder Polymere. Man kann auch Mischungen der natürlichen und synthetischen Produkte verwenden. Synthetische Produkte sind beispielsweise Phenolharze, die durch Kondensation aus Phenol und Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd erhältlich sind. Insbesondere kommen solche Phenolharze in Betracht, die durch Kondensation von Phenol und Formaldehyd entstehen. Es eignen sich dabei sowohl die Harze vom Resol- oder Novolak-Typ. Unter Harzen vom Resol-Typ werden bekanntlich Phenol-Formaldehyd-Harze verstanden, die durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd in alkalischem Medium entstehen. Nicht härtbare Phenolharze bzw. Harze vom Novolak-Typ werden durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren hergestellt. Die Anwendung der Harze vom Resol- bzw. Novolak-Typ erfolgt vorzugsweise in Form alkalisch wäßriger Lösungen. Der pH-Wert der Lösungen beträgt 9 bis 14. Phenolharze vom Novolak- oder Resol-Typ werden beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1979, Band 18, Seiten 245 - 257 beschrieben. Die in Betracht kommenden Phenolharze sind vorzugsweise wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar. Bezogen auf trockenen Papierstoff werden die Phenolharze in einer Menge von 0,02 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,4 Gew.-% zugesetzt.

Phenolgruppen enthaltende natürliche Oligomere bzw. Polymere sind die bekannten Holzextrakte, Ligninabbauprodukte aus der Sulfatzellstoffherstellung, das sogenannte Kraft-Lignin, und Huminsäuren oder deren Salze. Die Holzextrakte enthalten Ligninabbauprodukte, d.h. phenolische Oligomere. Die genaue Zusammensetzung der Naturprodukte ist nicht bekannt und hängt stark von den Arbeitsbedingungen bei der Gewinnung der Extrakte ab. Obwohl diese natürlichen phenolischen Gruppen enthaltenden Oligomere oder Polymere - Ligninabbauprodukte, Huminsäuren und Holzextrakte - die häufig aufgrund ihrer nichtphenolischen Begleitsubstanzen die Wirksamkeit der üblichen kationischen Retentionsmittel stark beeinträchtigen, erhöhen sie unerwarteterweise die Wirksamkeit der gemäß Erfindung einzusetzenden Poly-N-Vinylamide als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier. Hierbei ist gleichgültig, ob die phenolischen Verbindungen separat dem Papierstoff zugesetzt werden oder ob der zu entwässernde Papierstoff die phenolischen Verbindungen bereits von der Herstellung des Faserstoffs oder der Zurückführung von Siebwasser aus dem Papierherstellungsprozeß enthält. Alle, insbesondere die ungebleichten Faserstoffe, besitzen aufgrund ihres Ligningehaltes phenolische Gruppierungen an ihrer Oberfläche, die umso zahlreicher sind, je weniger gebleicht wurde. Die Anwesenheit von phenolischen Verbindungen im Papierstoff fördert vor allem die entwässerungsbeschleunigenden Eigenschaften der Poly-N-Vinylamide. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton liegt ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren in der Unempfindlichkeit gegen die Anwesenheit von Störstoffen. Bei der Herstellung von holzfreien weißen Papieren wird außerdem die Weiße des Papiers durch die Entwässerungs- und Retentionsmittel im Vergleich zu den entsprechenden kationischen Produkten kaum beeinträchtigt.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

Bestimmung der Entwässerungszeit: 1 l der zu prüfenden Faserstoffaufschlämmung wird jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Zeit, die für verschiedene Auslaufvolumina ermittelt wird, wird als Kriterium für die Entwässerungsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Stoffsuspension gewertet. Die Entwässerungszeiten wurden nach einem Durchlauf von 500 bzw. 600 ml Wasser ermittelt.

Optische Durchlässigkeit des Siebwassers: sie wurde mit Hilfe eines Photometers bestimmt und ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wird in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention.

Die Ladungsdichte wurde nach D. Horn, Polyethyleneimine - Physico Chemical Properties and Application, (IUPAC) Polymeric Amins and Ammoniumsalts, Pergamon Press Oxford and New York, 1980, Seite 333 - 355 bestimmt.

Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Zellulose-Chemie 13, 48-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

- 5 Zum Vergleich mit dem Stand der Technik dienen die Polymeren I bis V.

Polymer I: Handelsübliches kationisches Copolymerisat aus 60 % Acrylamid und 40 % Diethylaminoethylacrylsulfat, K-Wert des Copolymeren 220

Polymer II: Homopolymerisat des Acrylamids mit einem K-Wert von 210

- 10 Polymer III: Handelsübliches kationisches Polyamidoamin mit einer Ladungsdichte von 7 mVal pro g und einer Viskosität von 500 mPas in 40 %iger wäßriger Lösung bei 20°C.

Polymer IV: Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, gepfropft mit Ethylenimin und vernetzt mit α, ω -Dichlorpolyethylenglykoether mit 9 Ethylenoxideinheiten (kationisches Entwässerungs- und Retentionsmittel gemäß US-PS 4 144 123, Beispiel 3)

- 15 Polymer V: partiell hydrolysiertes Poly-N-Vinylformamid, hergestellt gemäß US-PS 4 421 602 durch Erhitzen von Poly-N-Vinylformamid mit Salzsäure, so daß 40 % der Formylgruppen abgespalten sind, K-Wert des Copolymeren 175.

Erfindungsgemäß zu verwendende Polymere VI - XIV.

Polymer VI: Poly-N-Vinylformamid, K-Wert 175

Polymer VII: Poly-N-Vinylformamid, K-Wert 190

- 20 Polymer VIII: Poly-N-Vinylformamid, K-Wert 227

Polymer IX: Poly-N-Vinylpyrrolidon, K-Wert 140

Polymer X: Poly-N-Vinylpyrrolidon, K-Wert 152

Polymer XI: Poly-N-Vinylpyrrolidon, K-Wert 165

Polymer XII: Poly-N-Vinylpyrrolidon, K-Wert 179

- 25 Polymer XIII: Poly-N-Methyl-N-Vinylformamid, K-Wert 197

Polymer XIV: Copolymerisat aus N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon im Gewichtsverhältnis 1:1, K-Wert des Copolymerisats 185

30 Phenolderivate

Phenol I: Handelsübliches Resol aus 1 mol Phenol und 2,6 mol Formaldehyd, Viskosität von 160 mPas in 48 %iger wäßriger Lösung bei einem Alkaligehalt von 8,5 %, pH-Wert 12,6.

- 35 Phenol II: Handelsüblicher Novolak mit einer Erweichungstemperatur von 109 - 111°C in 46 %iger wäßriger Lösung, pH-Wert 12.

Phenol III: Handelsübliche Huminsäure in Form des Natriumsalzes, pH-Wert 9,0

Phenol IV: Handelsübliches Lignin aus dem Kraft-Zellstoffprozeß, gelöst in verdünnter Natronlauge.

40 Beispiel 1

- Man stellt eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g/l aus unbedrucktem Zeitungspapier mitteleuropäischer Herkunft her und gibt zum Stoff zusätzlich noch 0,2 g/l Kaolin. Der Papierstoff hat einen pH-Wert von 7,3. Man bestimmt zunächst die Entwässerungsgeschwindigkeit für den so hergestellten Stoff (vgl. (a) in
- 45 Tabelle 1). Danach setzt man (b) zu einem Teil des Papierstoffs 0,1 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, Phenol I zu und bestimmt wiederum die Entwässerungsgeschwindigkeit und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers. Eine andere Probe des so hergestellten Stoffs wird dann gemäß (c) mit 0,02 % Polymer VII versetzt und die Entwässerungswirkung und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers beurteilt. Eine weitere Stoffprobe wird (d) zunächst mit 0,1 % Phenol I und danach mit 0,02 % Polymer VII versetzt und in
- 50 Schopper-Riegler-Gerät auf Entwässerungsgeschwindigkeit geprüft. Die angegebenen Zusatzmengen beziehen sich immer auf trockenen Papierstoff. Dabei werden folgende Resultate ermittelt:

Tabelle 1

	Entwässerung (sec./500 ml)	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)
(a) kein Zusatz	110	31
(b) 0,1 % Phenol I	117	28
(c) 0,02 % Polymer VII	106	41
(d) 1. 0,1 % Phenol I	61	63
2. 0,02 % Polymer VII		

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß weder das Phenol I noch das Polymer VII für sich allein eine Erhöhung der Entwässerungsbeschleunigung bewirken, dagegen in Kombination gemäß (d) die Entwässerungsgeschwindigkeit und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers drastisch erhöhen.

Beispiel 2

Für dieses Beispiel wird ein Papierstoff verwendet, der aus 75 Teilen Holzschliff, 25 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff und 20 Teilen Kaolin besteht und dem 0,5 % Aluminiumsulfat zugegeben werden. Die Stoffdichte wird auf 6 g/l eingestellt, der pH-Wert beträgt 6. Folgende Test werden durchgeführt:

(a) Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der optischen Durchlässigkeit des Siebwassers des oben beschriebenen Stoffs, der keinen weiteren Zusatz enthält,

(b) Zusatz von 0,1 % Phenol I zu dem Stoff gemäß (a),

(c) Zusatz von 0,02 % Polymer VII zu dem Stoff gemäß (a)

(d) Zusatz von 0,1 % Phenol I und danach 0,02 % Polymer VII zu dem Stoff gemäß (a). Die Ergebnisse für die Entwässerung und optische Durchlässigkeit des Siebwassers sind in Tabelle 2 angegeben, die angegebene Menge an Zusätzen bezieht sich - wie auch in den folgenden Beispielen - immer auf trockenen Faserstoff.

Tabelle 2

	Entwässerung (sec./500 ml)	opt. Durchlässigkeit Siebwassers (%)
(a) kein Zusatz	164	35
(b) 0,1 % Phenol I	153	35
(c) 0,02 % Polymer VII	141	49
(d) 1. 0,1 % Phenol I	96	63
2. 0,02 % Polymer VII		

Man erkennt deutlich die synergistische Wirkung vom Phenol I und Polymer VII auf die Entwässerungsgeschwindigkeit und die Retention gemäß Test (d).

Beispiel 3

Man stellt einen Papierstoff aus 80 Teilen gebleichtem Sulfitzellstoff und 20 Teilen Kaolin her und stellt die Stoffdichte auf einen Wert von 2 g/l ein. Der pH-Wert des Stoffs beträgt 7,5, der CSB 440 mg O₂/kg. Um die Retentionswirkung zu ermitteln, werden jeweils mit Hilfe des Rapid-Köthen-Gerätes Blätter gebildet und deren Flächengewicht und Füllstoffgehalt bestimmt. Je höher diese beiden Werte sind, desto besser ist die Retention. Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, werden 2 Versuchsreihen durchgeführt, wobei (a) dem oben angegebenen Papierstoff 0 - 0,04 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, des Polymer VII zugesetzt wird und (b) bei der man dem Papierstoff zunächst Phenol I in einer Menge von 0,1 % und danach die in der Tabelle angegebenen Mengen an Polymer VII zusetzt.

Tabelle 3

Polymer VII (%)	Flächengewicht (g/m ²)				Füllstoffgehalt (%)			
	0	0,01	0,02	0,04	0	0,01	0,02	0,04
<u>Phenol I (%)</u>								
(a) 0	60,6	64,4	64,2	64,3	3,4	6,2	8,6	9,7
(b) 0,1	60,9	64,4	65,5	67,4	2,6	9,1	11,7	13,7

Beispiel 4

Man stellt zunächst einen Papierstoff in entsalztem Wasser aus Holzschliff mit einer Stoffdichte von 2 g/l unter Verwendung von 200 ml Fichtenholzextrakt/l Papierstoff her. Der Papierstoff hat einen pH-Wert von 5. Der Fichtenholzextrakt wird durch 2 stündiges Auskochen von 3 kg Fichtenholzschnitzeln in 30 l entsalztem Wasser erhalten und hat einen CSB-Wert von 3 400 mg O₂/kg. Danach werden die in Tabelle 4 angegebenen Tests durchgeführt, wobei man (a) zunächst in Abwesenheit von zusätzlichen Phenol enthaltenden Verbindungen entwässert und dann (b) nach Zusatz von 0,1 % Phenol II zum Papierstoff die Entwässerung und Durchlässigkeit des Siebwassers bestimmt.

Tabelle 4

	Entwässerungszeit (sec./500 ml)	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)	Entwässerungszeit (sec./500 ml)	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)
	(a) Abwesenheit von zusätzlichen Phenol enthaltenden Verbindungen		(b) nach Zugabe von 0,1 % Phenol II vor dem Polymerzusatz zum Papierstoff	
kein Zusatz	108	48	106	44
Polymer I (0,02 %)	89	53	88	57
(Vergleich)				
Polymer VII (0,02 %) ¹⁾	82	53	64	60
Polymer VIII (0,02 %) ¹⁾	69	61	48	71

1) Beispiel gemäß Erfindung

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist Poly-N-Vinylformamid in Anwesenheit großer Mengen an Fichtenholzextrakt ein wirksameres Entwässerungsmittel als ein im Handel erhältliches sehr wirksames kationisches Polyacrylamid. Die Wirksamkeit an Poly-N-Vinylformamid tritt besonders nach Zugabe von Phenolharz zum Papierstoff in Erscheinung.

Beispiel 5

Der in Beispiel 4 beschriebene Fichtenholzextrakt enthaltende Papierstoff wird gemäß den Varianten (a) bis (d) getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Wie daraus zu ersehen ist, hat Poly-N-Vinylformamid, insbesondere nach Zusatz von Phenol I gegenüber dem hochmolekularen nichtionischen Polyacrylamid eine bessere Entwässerungs- und Retentionswirkung.

Tabelle 5

	Entwässerungszeit (sec./600 ml)	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)	Entwässerungszeit (sec./600 ml) nach Zugabe von 0,1 % Phenol I	opt. Durchlässigkeit (%)
5				
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				
	(a) kein Zusatz	148	139	35
	(b) (0,01 %) Polymer II	156	138	31
	(0,02 %)	156	135	33
	(c) (0,01 %) Polymer VII ¹⁾	99	65	60
	(0,02 %)	96	57	67
	(d) (0,01 %) Polymer VIII ¹⁾	79	55	71
	(0,02 %)	69	41	80

1) Beispiel gemäß Erfindung

Beispiel 6

5

Man verwendet den in Beispiel 4 angegebenen Papierstoff und führt die in Tabelle 6 angegebenen Untersuchungen (a) bis (g) durch.

Tabelle 6

Zusatz		Entwässerungszeit (sec./500 ml)	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)
1. Phenolderivat (%) 2. Polymer (%)			
(a)	- -	106	28
(b)	- III (0,04) Vergleich	102	28
(c)	- V (0,04) "	103	28
(d)	- VI (0,04)	105	28
(e)	0,4 Phenol I III (0,04) "	110	21
(f)	0,4 Phenol I V (0,04) "	109	28
(g)	0,4 Phenol I VI (0,04)	86	34

Der Test (g) ist ein Beispiel gemäß Erfindung und zeigt, daß Poly-N-Vinylformamid nach Zugabe einer phenolischen Verbindung ein wirksames Entwässerungs- und Retentionsmittel ist.

Beispiel 7

Man bereitet zunächst einen Stoff aus 75 Teilen Holzschliff, 25 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff, 20 Teilen Kaolin, 0,5 % Aluminiumsulfat und stellt die Stoffdichte auf 2 g/l ein. Der pH-Wert des Stoffs beträgt 6. Zunächst wird die Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit des Siebwassers für diesen Stoff und die in der Tabelle (b) bis (d) angegebenen Polymeren untersucht, danach wird eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, in der man zunächst zu dem oben beschriebenen Stoff 0,1 % Phenol I und danach anschließend die in der Tabelle und (b) bis (d) angegebenen Mengen an Polymeren zusetzt.

45

50

55

Tabelle 7

% Zusatz	I		II	
	Entwässerungszeit (sec./600 ml)	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)	Entwässerungszeit (sec./600 ml) nach Zugabe von 0,1 % Phenol I und anschließendem Polymerzusatz	opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)
(a) kein Zusatz	123	27	110	28
(b) 0,02 % Polymer VII	106	41	82	49
(c) 0,02 % Polymer XIII	103	42	84	51
(d) 0,02 % Polymer XIV	104	36	79	51

II b) bis II d) sind Beispiele gemäß Erfindung

Man erkennt daraus, daß verschiedene Poly-N-Vinylamide in Gegenwart von Phenolderivaten ähnliche synergistische Effekte bei der Entwässerung und Retention zeigen.

5

Beispiel 8

Ein Papierstoff aus unbedrucktem Zeitungspapier mitteleuropäischer Herkunft vom pH 6 mit 0,5 % Aluminiumsulfat und einer Stoffdichte von 2 g/l wird unter den in Tabelle 8 angegebenen Bedingungen (a) bis (d) entwässert.

10

Tabelle 8

15

% Zusatz	Entwässerungszeit (sec./600 ml)	optische Durchlässigkeit des Siebwassers (%)
----------	------------------------------------	---

20

(a) kein Zusatz	76	42
(b) 0,02 Polymer VIII	75	61
(c) 0,01 Phenol IV	77	38
(d) 1. 0,1 % Phenol IV	53	75

25

2. 0,02 % Polymer VIII

30

Der Test (d) ist ein Beispiel gemäß Erfindung und zeigt, daß auch natürliche Phenolgruppen enthaltende Verbindungen mit Poly-N-Vinylformamid eine synergistische Wirkung bei der Entwässerung und Retention während der Papierherstellung geben.

Beispiel 9

35

Man verwendet einen Papierstoff aus unbedrucktem Zeitungspapier mitteleuropäischer Herkunft. Die Stoffdichte wird auf 2 g/l und der pH-Wert des Papierstoffs auf 7,1 eingestellt. Danach werden die aus Tabelle 9 ersichtlichen Prüfungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 9

Phenolderivat III (%)	Entwässerungszeit (sec./500 ml)			optische Durchlässigkeit des Siebwassers (%)		
	0	0,25	0,5	0	0,25	0,5
(a) kein Zusatz	97	94	101	37	40	37
(b) 0,025 % Polymer IV	72	77	91	51	52	41
(c) 0,02 % Polymer VII (erfindungsgemäß)	99	91	72	46	53	55

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird durch Zugabe von Huminsäure (Phenol III) die Wirksamkeit des kationischen Retentionsmittels reduziert, während die Wirksamkeit des Poly-N-Vinylformamids überraschenderweise gesteigert wird.

5

Beispiel 10

Von einem Stoff aus ungebleichtem Sulfatzellstoff vom Mahlgrad 53 SR (Schopper-Riegler), der unter Zusatz von 0,5 % Aluminiumsulfat auf eine Stoffdichte von 2 g/l und einen pH-Wert von 6 eingestellt wird, führt man die aus Tabelle 10 ersichtlichen Untersuchungen (a) bis (c) durch. Der CSB der wässrigen Phase beträgt 820 mg O₂/kg.

15

Tabelle 10

Dosierung (%):	Entwässerung (sec./600 ml)				opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)			
	0	0,01	0,02	0,04	0	0,01	0,02	0,04
(a) Polymer II								
Vergleich	99	98	93	92	80	81	83	84
(b) Polymer VII	99	53	48	45	80	89	94	95
(c) Polymer IX	99	66	65	64	80	88	88	95

Dieses Beispiel zeigt, daß Poly-N-Vinylformamid (b) und Poly-N-Vinylpyrrolidon (c) gegenüber einem Acrylamid-Homopolymerisat (a) eine unerwartet gute Entwässerungswirkung und Retention ergeben.

35

Beispiel 11

Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit des Siebwassers werden an einem Papierstoff geprüft, der zu 100 % aus Halbzellstoff besteht und auf eine Stoffdichte von 2 g/l eingestellt wird. Der pH-Wert des Stoffs beträgt 8,2. Es handelt sich bei diesem Stoffmodell um eine stark Störstoffe enthaltende Pulpe, deren wässrige Phase einen CSB von 1 100 mg O₂/kg besitzt. Ein unter anderen Bedingungen hochwirksames stark kationisches Polymer wirkt unter diesen Bedingungen praktisch nicht mehr (Werte der Testreihe (b) sind Vergleichsbeispiele), während Poly-N-Vinylformamid gemäß Testreihe (a) ein unter diesen Bedingungen wirksames Entwässerungs- und Retentionsmittel ist.

45

Tabelle 11

Dosierung (%):	Entwässerungszeit (sec./700 ml)				opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)			
	0	0,01	0,02	0,04	0	0,01	0,02	0,04
(a) Polymer VII	35	34	31	23	50	59	69	76
Dosierung (%):	0	0,025	0,05	0,01	0	0,025	0,05	0,1
(b) Polymer IV	35	34	33	33	50	52	54	58

Beispiel 12

Man stellt einen Papierstoff aus Holzschliff her, wobei die Stoffdichte 2 g/l und der pH-Wert 5 beträgt. Aufgrund des Gehalts an natürlichen, Phenolgruppen enthaltenden Verbindungen an den Faseroberflächen sind die Poly-N-Vinylamide in diesem Stoffmodell wirksame Entwässerungs- und Retentionsmittel. Die Wirksamkeit der Polymeren nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu.

10 Tabelle 12

		Entwässerungszeit (sec./500 ml)				opt. Durchlässigkeit des Siebwassers (%)			
15	Dosierung (%):	0	0,01	0,02	0,04	0	0,01	0,02	0,04
	Polymer X	90	64	57	51	30	40	48	56
	Polymer XI	90	64	56	48	30	40	46	57
20	Polymer XII	90	57	49	43	30	47	54	59

Beispiel 13

25 Die Untersuchungen werden an einer Pulpe durchgeführt, die aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mitteleuropäischer Herkunft, 20 Teilen Kaolin, 0,5 % Alaun und 0,1 % Phenol I besteht. Die Stoffdichte wird auf 2 g/l der pH-Wert auf 6,0 eingestellt.

30 Tabelle 13

		Entwässerung				opt. Durchlässigkeit			
		(sec./500 ml)				des Siebwassers			
35	Dosierung (%)	0	0,01	0,02	0,04	0	0,01	0,02	0,04
	(a) Polymer VII	93	62	56	49	26	59	67	74
40	(b) Polymer VIII	93	52	43	36	26	75	78	84
	(c) Polymer X	93	73	66	60	26	44	51	57
	(d) Polymer XI	93	71	64	56	26	47	52	63
	(e) Polymer XII	93	66	57	38	26	50	57	65

Wie die Ergebnisse zeigen, steigt die Entwässerungs- und Retentionswirkung der Polymerisate mit steigendem Molekulargewicht an.

50 Beispiel 14

Die Untersuchungen (a) bis (e) werden an einem Papierstoff durchgeführt, der aus 30 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff, 70 Teilen gebleichtem Buchensulfitzellstoff und 30 Teilen Kaolin besteht. Die Stoffdichte wird auf 2 g/l eingestellt, der pH-Wert der Pulpe beträgt 7,2, der Mahlgrad 45 Schopper-Riegler, und der CSB der wäßrigen Phase 420 mg O₂/kg. Der Stoff wird jeweils unter den in Tabelle 14 angegebenen

Bedingungen in einem Rapid-Köthen-Gerät entwässert, wobei man Blätter vom Flächengewicht 60 g/m² erhält. Der Füllstoffgehalt der Papierblätter gilt als Maß für die Retention. Die Weiße der Papierblätter wurde mit Hilfe eines Elrepho-Gerätes gemessen. Die Untersuchungen (c), (d) und (e) sind Beispiele gemäß Erfindung.

Tabelle 14

Füllstoffgehalt (%)			Weiße (RG)
(a) ohne Zusatz	Menge [%]	7,2	86,6
(b) Polymer IV	0,05	12,8	83,3
(c) 1. Phenolderivat I	0,1		
2. Polymer VII	0,01	11,1	85,1
(d) 1. Phenolderivat I	0,1	13,6	84,5
2. Polymer VII	0,02		
(e) 1. Phenolderivat I	0,1		
2. Polymer VII	0,04	15,3	84,2

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Kombination von Poly-N-Vinylformamid mit einem Phenolharz als Retentionsmittel bei der Herstellung von holzfreiem Papier gegenüber einem hochwirksamen handelsüblichen Retentionsmittel schon bei geringerer Zugabemenge des erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisats eine bessere Retention gibt und daß Papierblätter mit einer geringeren Abtrübung der Weiße erhalten werden.

Beispiel 15

Um die Flockungs- und Klärwirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisate zu demonstrieren, wird als Modellsubstanz ein Abwasser hergestellt, das 1,25 g/l eines hochgemahlenden thermomechanischen Holzstoffs (TMP) enthält und einen pH-Wert von 6 hat. Bei den Testreihen (a) bis (c) wird jeweils 1 l dieses Abwassers in einen 1 l-fassenden Meßzylinder gefüllt und mit 0,02 bzw. 0,04 % des jeweiligen Polymeren versetzt (man beurteilt die Flockengröße (visuell) mit den Noten 0 = keine Flocken bis 5 = sehr große Flocken) und mißt die Zeit, in der die Grenze zwischen Suspension und Überstand von 1 000 ml auf 900 ml wandert in Sekunden und bestimmt die Klarheit des Überstandes in Prozent. Dabei erhält man folgende Ergebnisse:

Tabelle 15

	Flockengröße			Sinkgeschwindigkeit sec/100 ml			Klarheit %		
	0	0,02	0,04	0	0,02	0,04	0	0,02	0,04
Dosiermenge:	0	0,02	0,04	0	0,02	0,04	0	0,02	0,04
(a) Polymer II	0	1	1	180	240	200	64	62	65
(b) Polymer VIII	0	4	4	180	70	60	64	86	91
(c) Polymer XII	0	1	2	180	170	170	64	73	79

Die Testreihen (b) und (c) sind Beispiele gemäß Erfindung.

Beispiel 16

Wie im Beispiel 15 beschrieben, bestimmt man die Flockungs- und Klärwirkung der in Tabelle 16 unter (a) bis (d) angegebenen Produkte an einem dafür hergestellten Abwasser, das durch so intensive Mahlung von gemischtem Altpapier erhalten wird, das nur noch ein schleimiger, wenig Fasern enthaltender Brei übrigbleibt. Der pH-Wert des künstlich hergestellten Abwassers wird auf 6 eingestellt.

Dosierung (%):	Flockung		Sinkgeschwindigkeit (sec./100 ml)		Klarheit (%)	
	0	0,02	0,04	0	0,02	0,04
(a) Polymer II	0	1	1	320	280	280
(b) 1. Phenolderivat I (0,1 %)	0	1	2	310	280	370
2. Polymer II						
(c) Polymer VIII	0	4	5	320	245	160
(d) 1. Phenolderivat I (0,1 %)	0	4	4	310	230	270
2. Polymer VIII						

Tabelle 16

Wie die Untersuchungen zeigen, wirkt nur Poly-N-Vinylformamid allein und zusätzlich noch in Kombination mit einem Phenolharz als Flockungsmittel zufriedenstellend. (Die Untersuchungen (c) und (d) sind Beispiele gemäß Erfindung).

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart von Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmitteln unter Blattbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel hochmolekulare, wasserlösliche Polymerisate von N-Vinylamiden einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisate von offenkettigen Amiden der Formel

15



einsetzt, in der
20 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ und C_2H_5
bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisate von cyclischen N-Vinylamiden der Formel

25



30

einsetzt, in der $\text{X} = -\text{CH}_2-, -\text{CH}_2\text{CH}_2-, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-, -\text{O}-$ und $-\text{O}-\text{CH}_2-$ und
35 $\text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{-bis } \text{C}_3\text{-Alkyl, Phenyl}$
bedeuten.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Ethyl-N-vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid und N-Vinylpropionamid einsetzt, wobei die Polymerisate frei von Aminoalkylgruppen sind und einen K-Wert von mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%) haben.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-3-methylpyrrolidon, N-Vinyl-5-methylpyrrolidon, N-Vinyl-5-phenylpyrrolidon, N-Vinyl-3-benzylpyrrolidon, N-Vinyl-4-methylpiperidon, N-Vinyl-2-oxazolidon, N-Vinyl-5-methyl-2-oxazolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-oxazolidon, N-Vinyl-5-phenyl-2-oxazolidon, N-Vinyl-4-methyl-2-oxazolidon, N-Vinyl-3-oxazolid-2-on und N-Vinylmorpholinon einsetzt, wobei der K-Wert der Polymerisate mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%) beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate als offenkettigen und cyclischen N-Vinylamiden einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate aus N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon oder aus N-Vinylformamid und N-Vinylcaprolactam einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entwässerung des Papierstoffs in Gegenwart von 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf getrockneten Papierstoff, eines synthetischen Phenolharzes oder Phenolgruppen enthaltenden natürlichen Oligomeren und/oder Polymeren durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als synthetische Phenolharze Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd vom Resol-oder Novolak-Typ einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phenolgruppen enthaltende natürliche Oligomere und/oder Polymere Verbindungen vom Lignin-oder Huminsäure-Typ einsetzt.

5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phenolgruppen enthaltende natürliche Oligomere und/oder Polymere einen Holzextrakt einsetzt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Papierstoff ungebleichten Sulfatzellstoff, Halbzellstoff und/oder Holzstoff einsetzt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
X	US-A-3 926 718 (L.J. GUILBAULT et al.) * Ansprüche 1,2,5,6; Beispiele 5,12,13 *	1,3,5,6,12	D 21 H 3/38 D 21 D 3/00														
A	US-A-4 167 439 (H. SCOTT KILLAM) * Insgesamt *	1,3,5,6,8,10-12															
A	US-A-3 036 950 (R.C. MARTIN) * Spalte 2, Zeilen 35-70; Spalte 7, Zeilen 48-52; Beispiele 1,19 *	1,3,5,6,8,9,12															
A	EP-A-0 071 050 (BASF) & US-A-4 421 602 (Kat. D)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) D 21 D D 21 H														
A	US-A-4 057 533 (E.V. HORT et al.)																
A	DE-B-1 165 985 (ROHM & HAAS)																
A	DE-B-1 157 468 (ROHM & HAAS)																
	--- -/-																
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-08-1987	Prüfer NESTBY K.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	GB-A-1 141 166 (GENERAL ANILINE & FILM CORP.)																

A	TAPPI JOURNAL, Band 67, Nr. 9, September 1984, Seiten 110-114, Atlanta, Georgia, US; D.B. BRAUN et al.: "Filler and fiber retention in newsprint and groundwood specialties using poly[ethylene oxide]"																

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-08-1987	Prüfer NESTBY K.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A technologischer Hintergrund		O nichtschriftliche Offenbarung		P Zwischenliteratur		T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A technologischer Hintergrund																	
O nichtschriftliche Offenbarung																	
P Zwischenliteratur																	
T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)